

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-180004

(43)Date of publication of application : 12.07.1990

(51)Int.Cl.

H01F 1/11
C01G 49/00
H01F 1/113

(21)Application number : 64-000008 (71)Applicant : KAWASAKI STEEL CORP

(22)Date of filing : 04.01.1989 (72)Inventor : KIJIMA SHINICHI
NUSHISHIRO KOICHI
NAKAMOTO KEIZO

(54) MANUFACTURE OF ANISOTROPIC OXIDE MAGNETIC POWDER AND OF PLASTIC MAGNET

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve magnetic characteristics by blending Fe_2O_3 and Fe_3O_4 such that the molar ratio thereof is (1-1.05):8, and adding Zn such that it is 1.0-10mol% of Fe^{2+} , and calcining them under specific conditions.

CONSTITUTION: For manufacturing anisotropic oxide magnetic powder having a hexagonal structure, Fe_2O_3 and Fe_3O_4 are blended as iron oxides such that the mole ratio of Fe^{2+} and Fe^{3+} is (1-1.05):8. Additionally, zinc oxide and/or a compound that changes to zinc oxide by heating is added such that Zn is 1.0-10mol% of Fe^{2+} , and is calcined at temperature 1150-1250° C and at oxygen partial pressure 1×10^{-4} to 1×10^{-3} atm. The calcined powder is ground and rendered to a heat-treatment for uniformization. Hereby, a W type hexagonal system ferrite magnetic powder can be manufactured with simplified control and hence magnetic properties of a plastic magnet can be improved using magnetic powder.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-180004

⑬ Int. Cl.⁵

H 01 F 1/11
C 01 G 49/00
H 01 F 1/113

識別記号

庁内整理番号

B 7354-5E
C 8618-4G
7354-5E

⑭ 公開 平成2年(1990)7月12日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 異方性酸化物磁性粉末の製造方法およびプラスチック磁石の製造方法

⑯ 特 願 昭64-8

⑰ 出 願 昭64(1989)1月4日

⑱ 発 明 者 来 島 慎 一 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑲ 発 明 者 主 代 晃 一 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑳ 発 明 者 中 本 啓 三 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

㉑ 出 願 人 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

㉒ 代 理 人 弁理士 小杉 佳男

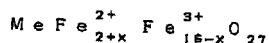
明 細 書

1. 発明の名称

異方性酸化物磁性粉末の製造方法および
プラスチック磁石の製造方法

2. 特許請求の範囲

1 酸化鉄とBa, SrおよびPbからなる群から選定した1種以上の金属の酸化物および/または加熱により酸化物となる化合物とからなる原料粉末に、酸化亜鉛および/または加熱により酸化亜鉛となる化合物を添加し、混合、仮焼したのち粉砕および熱処理を行い、



(MはBa, SrおよびPbからなる群から選定した1種以上の金属)

($x = +0.05 \sim +0.10$)

なる六方晶構造を有する異方性酸化物磁性粉末を製造するにあたり、

酸化鉄として、 Fe_2O_3 と Fe_3O_4 と

を Fe^{2+} と Fe^{3+} のモル比が1~1.05:8となるように配合し、さらに酸化亜鉛および/または加熱により酸化亜鉛となる化合物をZnが Fe^{2+} の1.0~1.0モル%となるように添加し、温度1150~1250℃、酸素分圧 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$ 気圧で仮焼することを特徴とする異方性酸化物磁性粉末の製造方法。

2 請求項1記載の異方性酸化物磁性粉末に樹脂を添加して混練し、該混練物を磁場を印加しつつ成形することを特徴とするプラスチック磁石の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、異方性酸化物磁性粉末の製造方法、およびこの磁性粉末を用いる電気機器等に用いられるプラスチック磁石の製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

電気機器等に用いられる永久磁石材料として

は、従来から、フェライト系、希土類系の焼結磁石とプラスチック磁石とがある。

プラスチック磁石は、寸法精度が高く、複錐形状のものが容易に得られ、割れ欠けが少ないなどの焼結磁石にはない長所を持っている。また、生産性も高いので近年急激に生産量が伸びている。このプラスチック磁石は主に磁性粉末と高分子樹脂との複合物で、用いる磁性粉末としては、Baフェライト、Srフェライト等の酸化物磁性材料があり、これ等は安価で最も使用量が多い。これ等のフェライトはマグネトブランバイト型(M型)と呼ばれる六方晶構造であり、特にBaO・6Fe₂O₃とSrO・6Fe₂O₃が永久磁石として優れており、現在、永久磁石として生産されているフェライトはすべてこのM型である。

プラスチック磁石の磁気特性の向上が要望され、M型フェライトより高い磁気特性を有する安価な粉末が要望されている。特開昭57-18303には、W型と呼ばれる結晶構造を有する六方

晶フェライト $M e F e_{2}^{2+} F e_{16-x}^{3+} O_{27}$ (Meはバリウム、ストロンチウムおよび鉛からなる群から選定された金属)を用いた焼結永久磁石の製造方法が開示されている。W型フェライトの中では $B a F e_{2}^{2+} F e_{16-x}^{3+} O_{27}$ と $S r F e_{2}^{2+} F e_{16-x}^{3+} O_{27}$ とが優れた磁気特性を示し、M型六方晶に比べ、自発磁化が約10%高く、異方性磁界がほぼ同じである(F.K.Lotgering, etc.: J.Appl.Phys., 51 (1980): 5913)。

しかしながら、このW型フェライトはFe²⁺を含有するため、その製造工程は複雑な雰囲気と温度の制御が必要であり、特に、仮焼および焼結時に組成の均一化(W型フェライトへの単相化、Fe²⁺濃度の均一化)と焼結密度の向上のために、雰囲気と温度の複雑な制御が必要となる問題点があった。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、磁気特性とくに残留磁束密度、最大エネルギー積を安価で有利に向上する異方性酸

3

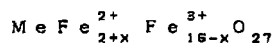
物磁性粉末の製造方法、およびこの磁性粉末を用いるプラスチック磁石の製造方法を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは上記問題点に鑑み、磁性粉末の磁気特性を安価に容易に向上させるため、M型フェライトに代り、W型フェライトを利用することを考え、磁性粉末の製造方法を鋭意研究した結果、本発明方法に至ったもので、さらに本発明方法による磁性粉末を用いることにより、プラスチック磁石の磁気特性を向上するものである。

すなわち本発明は、

酸化鉄とBa、SrおよびPbからなる群から選定した1種以上の金属の酸化物および/または加熱により酸化物となる化合物とからなる原料粉末に、酸化亜鉛および/または加熱により酸化亜鉛となる化合物を添加し、混合、仮焼したのち粉碎および熱処理を行い、



5

4

(MはBa、SrおよびPbからなる群から選定した1種以上の金属)

(x = +0.05 ~ -0.10)

なる六方晶構造を有する異方性酸化物磁性粉末を製造するにあたり、

酸化鉄として、Fe₂O₃とFe₃O₄とをFe²⁺とFe³⁺のモル比が1~1.05:8となるように配合し、さらに酸化亜鉛および/または加熱により酸化亜鉛となる化合物をZnがFe²⁺の1.0~10モル%となるように添加し、温度1150~1250℃、酸素分圧1×10⁻⁴~1×10⁻³気圧で仮焼することを経験とする異方性酸化物磁性粉末の製造方法と、

上記方法により製造した異方性酸化物磁性粉末に樹脂を添加して混練し、該混練物を磁場を印加しつつ成形することを特徴とするプラスチック磁石の製造方法、

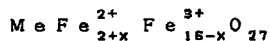
である。

〔作用〕

以下、本発明について詳細に説明する。

6

本発明の磁性粉末を製造するための原料粉末として、Ba、SrおよびPbの中から選ばれた1種以上の金属の酸化物および／または炭酸塩等の加熱により酸化物となる化合物と、酸化鉄として Fe_2O_3 と Fe_3O_4 とをW型フェライト相を形成するための所定分量混合したものが用いられる。W型フェライト相、



(Me: Ba, Sr, Pbのなかから選ばれた金属) (X: +0.05~0.10) を形成しやすくするため、本発明では Fe_3O_4 を添加するのが要点の1つで、その添加量は Fe^{2+} の含有量と Fe^{3+} の含有量のモル比が1~1.05:8となるように配合する。この範囲外では前記W型フェライト相の形成がみられない。

W相を安定させるためZnを添加する。Znは酸化亜鉛および／または加熱により酸化亜鉛となる化合物として添加するが、酸化亜鉛として添加するのが好ましい。亜鉛の添加量は原料粉末の

7

熱処理を施して磁性粉末とする。

粉碎は、アルコール、トルエン、メチルエチルケトン(MEK)等の有機溶媒中で湿式ボールミルにて粉碎し、平均粒径が0.6~1.0 μm (フィッシャー法)の粉末とするのが好ましい。六方晶フェライトの単磁区粒子径は約1 μm であるので1 μm 以下とするのが好適である。

次に、この磁性粉末中の結晶欠陥を減少させ、W型フェライト相を均一にするための熱処理を行う。熱処理時の雰囲気は不活性ガスとし、熱処理温度は850~1000 $^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましい。850 $^{\circ}\text{C}$ 未満の場合は熱処理効率が悪く、1000 $^{\circ}\text{C}$ を越えると粒成長が進みすぎて、多磁区粒子が増加する。熱処理時の磁性粉末粒子の粒度分布を適正にするために、シリカ(SiO_2)を0.1~3重量%添加することが効果的である。添加時期は仮焼前あるいは熱処理直前のいずれでもよい。

上記製造方法により製造された磁性粉末と樹脂とを複合してプラスチック磁石を製造する。樹脂

Fe^{2+} 量に対して1.0~10モル%とする。1.0モル%未満ではW型フェライト相の安定に効果がなく、10モル%を越えて添加すると磁気特性が低下する。

上記の原料粉末を混合、仮焼する。混合はボールミル等常法にしたがい行なえばよい。

仮焼は本発明における要点の1つで、この仮焼条件がW型フェライトを形成させるに重要な点である。すなわち、仮焼温度は1150~1250 $^{\circ}\text{C}$ で、雰囲気中の酸素分圧は 1×10^{-4} ~ 1×10^{-3} 気圧とする。特に重要なものは酸素分圧で 1×10^{-4} ~ 1×10^{-3} 気圧の範囲でなければW型フェライト単相とする Fe^{2+} 濃度にはできない。また仮焼温度が1150 $^{\circ}\text{C}$ 未満ではフェライト化反応と粒成長が十分に進まず、1250 $^{\circ}\text{C}$ を越えると焼結が進みすぎて粉碎に多大な時間とエネルギーを必要とする。また、仮焼時の昇温、冷却は、昇温速度約200 $^{\circ}\text{C}$ /時、冷却速度約1500 $^{\circ}\text{C}$ /時という条件が好ましい。

上記仮焼粉末を粉碎し、さらに均一化のための

8

は熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂のいずれでもよい。

熱可塑性樹脂としては、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、酢酸ビニル樹脂、ビニルアルコール樹脂、ビニルアセタール樹脂、メチルメタクリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、弗素樹脂等が使用でき、熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン系樹脂、メラニン樹脂、アルキッド樹脂、多官能ビニル共重合体等が使用でき、これらは単独でまたは組合せて用いることができる。

樹脂の配合量は他の構成成分との関連で40~28体積%が好適である。なお、磁性粉末を既に知られているカップリング剤等で表面処理して樹脂との濡れ性を良くしたり、安定剤、滑剤等の添加を適宜目的に応じて行う。

磁性粉末と樹脂等との混練は、二軸押出機等の一般に用いられている混練機により行うことがで

きる。

成形は上記混練物を加熱溶融下で磁場を印加し、異方性酸化物磁性粉末（フェライト粒子）を配向させ、その後冷却固化させて行い、その成形方法は射出成形、圧縮成形、押出成形等既に知られた公知の方法のいずれでも使用できる。印加磁場の強さは、5000エルステッド（Oe）以上、望ましくは10000Oe、さらには20000Oeである。このようにして得られた高磁気特性のプラスチック磁石は、様々な形状に作ることができ、電子部品等の分野での貢献が期待できる。

〔実施例〕

Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 ZnO および $BaCO_3$ または $SrCO_3$ の粉末を用い、各配合条件について5kgの原料粉末を混合し、この混合物を仮焼した。

仮焼後の粉末をトルエンを用いて濃度50重量%のスラリーとし、湿式ボールミルで粉砕して平均粒径 $0.8\mu m$ （フィッシャー法）の粉末とし、

乾燥した後、熱処理した。原料の配合条件、仮焼条件および熱処理条件を比較例と共に第1表に示した。

次に、上記熱処理粉末を用いてプラスチック磁石を製造した。

樹脂としてポリアミド樹脂（ナイロン12）を用い、樹脂の配合量は37体積%とした。樹脂と上記磁性粉末とを混合した後、二軸押出機で混練しペレットにし、このペレットを磁場射出成形機にて磁場中で成形して異方性のプラスチック磁石を得た。

得られたプラスチック磁石の磁気特性を直流B-Hトレーサーにて測定し、測定値を比較例と共に第2表に示した。

本発明によるプラスチック磁石は、何れも良好な磁気特性を示した。

11

12

第1表 - a

	組 成	配 合 量 (g)	モル比	Fe^{2+}/Fe^{3+} モル比	仮 焼 条 件	熱 処 理 条 件	FeO 分析値
実 施 例	1 Fe_2O_3 Fe_3O_4 $BaCO_3$ ZnO SiO_2^*	2950 1430 610 10 10	6 2 1 0.04	1/8	O_2 濃度 1×10^{-4} 気圧 温度×時間 $1250^\circ C \times 4 Hr$	O_2 濃度 1×10^{-4} 気圧 温度×時間 $1000^\circ C \times 1 Hr$	1.95モル (フェライト1モル中) $x=0.05$
	2 Fe_2O_3 Fe_3O_4 $BaCO_3$ ZnO SiO_2^*	2950 1430 610 26 10	6 2 1 0.1	1/8	O_2 濃度 5×10^{-4} 気圧 温度×時間 $1180^\circ C \times 4 Hr$	O_2 濃度 5×10^{-4} 気圧 温度×時間 $950^\circ C \times 1 Hr$	1.90モル (フェライト1モル中) $x=0.10$
	3 Fe_2O_3 Fe_3O_4 $SrCO_3$ ZnO SiO_2^*	3010 1460 490 27 10	6 2 1 0.1	1/8	O_2 濃度 5×10^{-4} 気圧 温度×時間 $1200^\circ C \times 4 Hr$	O_2 濃度 5×10^{-4} 気圧 温度×時間 $950^\circ C \times 1 Hr$	1.90モル (フェライト1モル中) $x=0.10$
	4 Fe_2O_3 Fe_3O_4 $SrCO_3$ ZnO SiO_2^*	3010 1460 490 27 10	6 2 1 0.1	1/8	O_2 濃度 1×10^{-3} 気圧 温度×時間 $1150^\circ C \times 4 Hr$	O_2 濃度 1×10^{-3} 気圧 温度×時間 $900^\circ C \times 1 Hr$	1.90モル (フェライト1モル中) $x=0.10$
	5 Fe_2O_3 Fe_3O_4 $SrCO_3$ ZnO SiO_2^*	3010 1460 490 27 10	6 2 1 0.1	1/8	O_2 濃度 1×10^{-3} 気圧 温度×時間 $1150^\circ C \times 4 Hr$	O_2 濃度 1×10^{-3} 気圧 温度×時間 $900^\circ C \times 1 Hr$	1.90モル (フェライト1モル中) $x=0.10$
	6 Fe_2O_3 Fe_3O_4 $SrCO_3$ ZnO SiO_2^*	3010 1530 490 28 10	6 2.1 1 0.1	1.05/8	O_2 濃度 1×10^{-3} 気圧 温度×時間 $1200^\circ C \times 4 Hr$	O_2 濃度 1×10^{-3} 気圧 温度×時間 $900^\circ C \times 1 Hr$	2.00モル (フェライト1モル中) $x=0.00$

注) * : 熱処理前に添加

第 1 表 - b

	組 成	配 合 量 (g)	モ ル 比	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ モ ル 比	仮 焼 条 件	熱 処 理 条 件	F e O 分 析 値
比 較 例	1	Fe ₂ O ₃ 2950 Fe ₃ O ₄ 430 BaCO ₃ 610 ZnO 10 SiO ₂ * 10	6 2 1 0.04	1/8	O ₂ 濃度 1×10 ⁻³ 気圧 温度×時間 1200℃×4 Hr	O ₂ 濃度 1×10 ⁻³ 気圧 温度×時間 1000℃×1 Hr	1.20 モル (フェライト 1 モル中) x=-0.80
	2	Fe ₂ O ₃ 2950 Fe ₃ O ₄ 430 BaCO ₃ 610 ZnO 10 SiO ₂ * 10	6 2 1 0.04	1/8	O ₂ 濃度 5×10 ⁻³ 気圧 温度×時間 1300℃×4 Hr	O ₂ 濃度 5×10 ⁻³ 気圧 温度×時間 930℃×1 Hr	0.80 モル (フェライト 1 モル中) x=-1.20
	3	Fe ₂ O ₃ 2950 Fe ₃ O ₄ 430 BaCO ₃ 610 ZnO 130 SiO ₂ * 10	6 2 1 0.5	1/8	O ₂ 濃度 5×10 ⁻³ 気圧 温度×時間 1300℃×4 Hr	O ₂ 濃度 5×10 ⁻³ 気圧 温度×時間 950℃×1 Hr	1.50 モル (フェライト 1 モル中) x=-0.50
	4	Fe ₂ O ₃ 2980 Fe ₃ O ₄ 470 BaCO ₃ 680 ZnO -- SiO ₂ * 10	6 2 1 -	1/8	O ₂ 濃度 1×10 ⁻³ 気圧 温度×時間 1200℃×4 Hr	O ₂ 濃度 1×10 ⁻³ 気圧 温度×時間 900℃×1 Hr	1.60 モル (フェライト 1 モル中) x=-0.40
	5	Fe ₂ O ₃ 3100 Fe ₃ O ₄ 1290 BaCO ₃ 630 ZnO 26 SiO ₂ * 10	6.3 1.8 1 0.1	0.9/8	O ₂ 濃度 1×10 ⁻³ 気圧 温度×時間 1200℃×4 Hr	O ₂ 濃度 1×10 ⁻³ 気圧 温度×時間 900℃×1 Hr	1.70 モル (フェライト 1 モル中) x=-0.30
	6	Fe ₂ O ₃ 4150 BaCO ₃ 850 SiO ₂ * 10	6 1 -	0/8	O ₂ 濃度 1 気圧 温度×時間 1300℃×4 Hr	O ₂ 濃度 1 気圧 温度×時間 900℃×1 Hr	0 モル M 型フェライト

注) *: 熱処理前に添加

1 4

第 2 表

		残留磁束密度 (kG)	保磁力 (kOe)	配 向 度 (%)	(BH) max (MG Oe)
実 施 例	1	3.10	3.20	97.0	2.00
	2	3.00	3.00	97.0	1.96
	3	3.10	3.15	96.8	1.98
	4	3.00	3.00	97.0	1.96
	5	3.10	3.15	96.8	1.98
	6	3.15	3.15	97.0	2.05
比 較 例	1	2.00	2.50	90.0	1.10
	2	1.70	1.90	87.0	1.00
	3	2.30	2.60	92.0	1.30
	4	2.60	2.50	92.5	1.45
	5	2.60	2.50	92.0	1.45
	6	2.80	3.20	97.2	1.80

1 5

〔発明の効果〕

本発明によれば、仮焼および熱処理時における雰囲気と温度の比較的簡単な制御によって、W 型六方晶フェライトの磁性粉末が製造でき、この磁性粉末を用いることにより、電気機器等に用いられるプラスチック磁石の磁気特性を向上させることができる。

出 願 人 川 崎 製 鉄 株 式 会 社

代 理 人 弁 理 士 小 杉 佳 男

1 6